



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09C 1/62, 1/66, 1/64, C09D 17/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/28074 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. December 1994 (08.12.94)		
<table border="0" style="width: 100%;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00570 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Mai 1994 (12.05.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 17 463.9 26. Mai 1993 (26.05.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ECKART-WERKE, STANDARD BRONZEPULVER-WERKE, CARL ECKART GMBH & CO. [DE/DE]; Kaiserstrasse 30, D-90763 Fürth (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): APLEYARD, Colin [GB/DE]; Kirchenweg 5, D-90556 Fürth-Hiltmannsdorf (DE). SOMMER, Günter [DE/DE]; Kunigundenstrasse 33, D-91207 Lauf (DE). (74) Anwalt: PÖHLAU, Claus; Louis, Pöhlau, Lohrentz & Segeth, Postfach 3055, D-90014 Nürnberg (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LV, MD, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00570 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Mai 1994 (12.05.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 17 463.9 26. Mai 1993 (26.05.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ECKART-WERKE, STANDARD BRONZEPULVER-WERKE, CARL ECKART GMBH & CO. [DE/DE]; Kaiserstrasse 30, D-90763 Fürth (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): APLEYARD, Colin [GB/DE]; Kirchenweg 5, D-90556 Fürth-Hiltmannsdorf (DE). SOMMER, Günter [DE/DE]; Kunigundenstrasse 33, D-91207 Lauf (DE). (74) Anwalt: PÖHLAU, Claus; Louis, Pöhlau, Lohrentz & Segeth, Postfach 3055, D-90014 Nürnberg (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LV, MD, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00570 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Mai 1994 (12.05.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 17 463.9 26. Mai 1993 (26.05.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ECKART-WERKE, STANDARD BRONZEPULVER-WERKE, CARL ECKART GMBH & CO. [DE/DE]; Kaiserstrasse 30, D-90763 Fürth (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): APLEYARD, Colin [GB/DE]; Kirchenweg 5, D-90556 Fürth-Hiltmannsdorf (DE). SOMMER, Günter [DE/DE]; Kunigundenstrasse 33, D-91207 Lauf (DE). (74) Anwalt: PÖHLAU, Claus; Louis, Pöhlau, Lohrentz & Segeth, Postfach 3055, D-90014 Nürnberg (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LV, MD, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: METAL-PIGMENT DISPERSIONS, METHOD OF PRODUCING THEM AND THEIR USE				
(54) Bezeichnung: METALLPIGMENTDISPERSIONEN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG				
(57) Abstract Proposed are metal-pigment dispersions consisting of flake-form metal pigments produced by grinding plus a binder or binder solution. the pigments containing no reaction or decomposition products of fatty acids produced by reaction with the pigment in the presence of atmospheric oxygen, or less than 0.01 % by wt. of such reaction or decomposition products. Also described are a method for the production of such dispersions, the pigment being ground with the binder in a ball mill, and the use of such dispersions in the manufacture of paints, dyes and inks, in particular printing inks.				
(57) Zusammenfassung Es werden Metallpigmentdispersionen, die aus blättchenförmigen durch Mahlen erzeugten Metallpigmenten und Bindemittel oder Bindemittellösung bestehen, die keine oder weniger als 0,01 Gew.-% Reaktions- oder Abbauprodukte von Fettsäuren, die aus der Reaktion mit dem Metallpigment in Gegenwart von Luftsauerstoff entstanden sind, enthalten, vorgeschlagen. Weiter wird ein Verfahren zur Herstellung dieser Metallpigmentdispersionen, wobei das Metallpigment mit dem Bindemittel in einem Kugelmahlwerk vermahlen wird, sowie die Verwendung dieser Metallpigmentdispersionen zur Herstellung von Lacken und Farben, insbesondere Druckfarben, beschrieben.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5

10

**Metallpigmentdispersionen, Verfahren zu deren Herstellung
sowie deren Verwendung**

15

Die Erfindung betrifft Metallpigmentdispersionen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung dieser Metallpigmentdispersionen zur Herstellung von Farben und Lacken, insbesondere Druckfarben.

20

25

Farben und Lacke, die blättchenförmige Metallpigmente enthalten, haben ein sehr breites Anwendungsgebiet. Sie werden in der Lackindustrie als sogenannte Metallic-Farben für die Lackierung von Automobilen, Maschinen und dergleichen verwendet. In der Druckfarbenindustrie werden sie zur Herstellung von Druckfarben für Metallic- und Effektdruck, aber auch zum flächigen Beschichten von Verpackungsmaterialien im Wege von Druckverfahren verwendet, um damit das materialaufwendige Kaschieren mit Metallfolie zu ersetzen. Dies gilt insbesondere für die Verpackung von Nahrungs- und Genußmitteln.

30

Die Herstellung von Metallpigmenten erfolgt, gleichgültig für welchen Verwendungszweck, indem Grieß, Flitter oder

- grobe Pigmente in mehreren Schritten bis zur gewünschten Feinheit oder Teilchengröße gemahlen werden. So werden beispielsweise Aluminium, Goldbronze, Kupfer oder Zink durch Mahlen in einer Kugelmühle in Gegenwart harter, runder Mahlkörper oder durch Stampfen zerkleinert. Der Mahlvorgang kann naß, wie zum Beispiel bei Aluminium in Gegenwart von Testbenzin, oder trocken, wie zum Beispiel bei Goldbronze oder Kupfer, durchgeführt werden.
- 10 Beim Naßmahlverfahren wird die aus der Kugelmühle erhaltene Suspension auf einer Filterpresse abgepreßt, wobei ein Filterkuchen, beispielsweise bei Aluminium, mit einem Lösemittelgehalt von ca. 20% entsteht. Dieser Filterkuchen muß für die Verwendung in vielen Lacken und Druckfarben zu
- 15 Pulver getrocknet und häufig mit anderen Lösemitteln erneut zu einer Paste angeteigt werden.

- Metallpigmente haben eine Blättchenstruktur mit einem Formfaktor (Verhältnis von Durchmesser zu Dicke) von 10-500. Erst diese Teilchenform ermöglicht aufgrund des Reflexionsverhaltens einen metallischen Silber- oder Goldeffekt. Beim Vermahlen von Gries, Flitter oder groben Pigmenten als Ausgangsmaterial entstehen ständig neue Oberflächen. Deshalb ist es bei der Zerkleinerung
- 25 erforderlich, ein sogenanntes Mahlhilfsmittel ("Schmiermittel") zuzusetzen. Durch die Belegung der Metallpigmentoberfläche mit Schmiermittel sowie eine Reaktion zwischen Metallpigmentoberfläche und Schmiermittel, z.B. in Form einer Metallseifenbildung, wird
- 30 ein Kaltverschweißen und damit eine erhebliche Beeinträchtigung des optischen Effektes der Metallpartikel vermieden. Als Mahlhilfsmittel werden üblicherweise Fettsäuren oder deren Derivate, bei Aluminium vorzugsweise Stearin- und Ölsäure und bei Goldbronze und Kupfer

vorzugsweise Stearinsäure, verwendet. Mit diesen Mahlhilfsmitteln wird außerdem die Steuerung der "leafing"- und "non-leafing"-Eigenschaften der Pigmente erreicht, die wiederum entscheidend für die Optik und die Haftung der Pigmente sind.

Bei der Vermahlung von Metallpigmenten unter Zusatz von Fettsäuren oder deren Derivate entstehen in Gegenwart von Luftsauerstoff neben den Metallseifen auch unerwünschte Fettsäureabbauprodukte, vor allem organische Aldehyde und Säuren, die an der Oberfläche der Metallpigmente haften und mit herkömmlichen Verfahren nicht entfernt werden können. Darüberhinaus besitzen die so hergestellten Metallpigmente durch die oben erwähnten Abbauprodukte, zum Beispiel kann Buttersäure entstehen, einen typischen unangenehmen Geruch, der auch auf dem Endprodukt erhalten bleibt. Gerade wenn diese Metallpigmente im Lebensmittelbereich eingesetzt werden sollen, ist dies aus sensorischen Gründen nicht akzeptabel.

Bei der Naßvermahlung von Aluminium in Gegenwart von Testbenzin als Mahlmedium und einem Mahlhilfsmittel, wie z.B. Ölsäure, führt zudem die Notwendigkeit, das Testbenzin zu entfernen, zu weiteren Nachteilen. Diese bestehen insbesondere darin, daß Kondensations- und Destillationsabfälle anfallen sowie die Entsorgung der Abfallschlämme sichergestellt werden muß, die bei der Wiederaufbereitung der Lösemittel entstehen. Für die Verwendung in Druckfarben ist der nach dem Naßmahlverfahren gewonnene Filterkuchen aufgrund des enthaltenen Testbenzins nur bedingt geeignet, so daß dieser unter zusätzlichem Aufwand und häufig unter gleichzeitiger Verschlechterung der Pigmentqualität zu Pulver getrocknet werden und dann oft mit einem anderen Lösemittel wieder zu einer Paste

angeteigt werden muß. Die auch bei gründlicher Trocknung dem Pigment anhaftenden Reste von Testbenzin machen die Anwendung als Druckfarbe häufig sogar unmöglich, da sie bei der Applikation nicht nur einen unangenehmen Geruch
5 verursachen, sondern auch die Anwendungseigenschaften negativ beeinflussen können.

Es ist aus der US-PS 33 89 105 ein Mahlverfahren bekannt, bei dem Metallpigmente in Gegenwart von
10 Fluorkohlenwasserstoffharzen und einem Mahlhilfsmittel, wie zum Beispiel Stearinsäure, vermahlen werden. Dieses Mahlverfahren kann sowohl trocken als auch naß durchgeführt werden. Bei diesem Verfahren wird ein mit dem Fluorkohlenwasserstoffharz beschichtetes Metallpulver
15 erhalten, welches aus Umweltweltschutzgründen problematisch ist.

Aus der US-PS 50 45 114 ist ein ähnliches Verfahren bekannt, bei dem mit Stearinsäure gecoatete
20 Aluminiumpigmente mit einem thermoplastischen Harz oder einem warmaushärtenden Harz als Bindemittel vermahlen werden. Als Bindemittel wird ein Material verwendet, das bei erhöhten Temperaturen leicht fließend ist und das dann zu einer endgültigen, glatten, gleichmäßigen Form aushärtet
25 (Warmmaushärtung) oder erstarrt (thermoplastisch). Dieses Aluminiumpigment wird als Pulverlack verwendet und erfordert somit eine spezielle Applikationstechnik.

Weiterhin ist aus der US-PS 52 21 340 ein Verfahren
30 bekannt, bei dem man ein "geruchsfreies" Metallpigment dadurch erhält, daß das Pigment naß vermahlen und anschließend in einen thermoplastischen Kunststoff eingeschmolzen wird. Ein vollständiges Einkapseln der Metallpigmente kann bei diesem Verfahren nicht

sichergestellt werden. Darüberhinaus verdunstet bei diesem aufwendigen Prozeß bei erhöhter Temperatur jedoch nur ein Teil der riechenden Schmiermittelbestandteile.

- 5 Ausgehend von diesem bekannten Stand der Technik und den damit verbundenen Nachteilen ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Metallpigmentdispersion bereitzustellen, die nach der Anwendung keine störenden Gerüche aufweist. Weiterhin soll ein einfach auszuführendes
- 10 Verfahren bereitgestellt werden, mit dem es gelingt, unerwünschte Reste des Schmiermittels sowie unerwünschte chemische Verbindungen des Schmiermittels mit dem Metallpigment zu vermeiden, um dadurch eine größere Freiheit bei der Verarbeitung der Dispersionen zu schaffen,
- 15 wobei auch der beim Naßvermahlen bisher übliche Einsatz von Testbenzin vermieden werden kann. Aus der DE-OS 42 23 384 ist zwar ein Verfahren bekannt, mit dem der Gehalt von konventionellen Schmiermitteln reduziert werden kann. Dieses Verfahren ist aber sehr aufwendig, eine vollständige
- 20 Entfernung des Schmiermittels ist nicht möglich, und die so hergestellten Metallpigmente weisen nach wie vor den typischen bekannten Geruch auf, während das erfindungsgemäße Verfahren einfach und erfolgreich durchgeführt werden kann. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen
- 25 Verfahrens sollen außerdem blättchenförmige Metallpigmente bereitgestellt werden, die eine verbesserte Haftung und damit eine bessere Kaschier- und Laminierfähigkeit aufweisen.
- 30 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß das Metallpigment in Form einer bindemittelhaltigen Präparation bereitgestellt wird, die frei von Schmiermitteln ist oder weniger als 0,01 Gew.-% bezogen auf das Metallpigment an Reaktions- oder Abbauprodukten von Fettsäuren aufweist. Das

- Verfahren wird so durchgeführt, daß das Metallpigment aus einem feinem Grieß in Anwesenheit von wenigstens einem Bindemittel oder einer Bindemittellösung unter Zusatz von soviel Fettsäure oder Fettsäurederivaten, daß weniger als
- 5 0,01 Gew.-% Reaktions- oder Abbauprodukte von Fettsäuren entstehen, in einem Kugelmahlwerk ermahlen wird, wobei das Bindemittel, das im Endprodukt verwendet wird, als Mahlhilfsmittel dient.
- 10 Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß eine große Anzahl der herkömmlicherweise in Farben und Lacken als Bindemittel verwendeten Materialien die Funktion des Mahlhilfsmittels übernehmen können. Diese Bindemittel können aus der Gruppe, bestehend aus Alkyd-, Polyester-,
- 15 Phenol-(Resol-), Harnstoff-, Melamin-, Polyterpen-, Polyvinyl-, Polyvinylchlorid-Harzen, Polyacrylaten, Polymethacrylaten, Polystyrolen, Polyolefinen, Cumaron-Inden-, Kohlenwasserstoff-, Keton- und Aldehyd-, Aromaten-Formaldehyd-, Carbamidsäure-, Sulfonamid-Harzen,
- 20 Cellulosederivaten, Polyurethanen oder Epoxidharzen, sowie natürlichen Ölen, jedoch keine, die Fettsäuren oder Fettsäurederivate abspalten können, ausgewählt werden. Alle diese Bindemittel, die bei der Herstellung von Farben und Lacken mit dem Metallpigment oder dem
- 25 Metallpigmentvorprodukt vermischt werden, um die fertigen Farben oder den fertigen Lack zu ergeben, erfüllen einerseits die Funktion eines Schmiermittels, da bei Verwendung dieser Bindemittel eine Oberflächenreaktion zwischen den reaktiven Seitengruppen der Bindemittel und
- 30 dem Metallpigment erfolgen kann, andererseits treten jedoch keine unerwünschten, riechenden Abbauprodukte auf. Somit läßt sich das Kaltverschweißen der Metallpigmente beim Mahlvorgang vermeiden, und die Explosionsgefahr bei der Herstellung der Aluminiumpigmente kann ohne Einsatz von

Testbenzin oder dergleichen verhindert werden. Als Lösemittel eignen sich Alkohole, Ester, aromatenhaltige, aromatenfreie, aliphatische, cycloaliphatische, halogenhaltige Kohlenwasserstoffe und aromatenhaltige, aromatenfreie, aliphatische, cycloaliphatische rein aromatische hochsiedende Mineralöle. Durch den Einsatz von Bindemittel oder Bindemittellösung bei der Vermahlung entsteht aus dem Herstellungsvorgang für die Metallpigmente bereits die fertige Metallpigmentdispersion, der vor dem Einsatz (Drucken, Lackieren) weitere Zusatzmittel, wie zum Beispiel Weichmacher, weiteres Lösemittel und gegebenenfalls weitere Additive zugegeben werden können. Als Weichmacher können Produkte auf der Basis von Phthalsäure, Adipin- und Sebacinsäure, Phosphorsäure und chlorierten Produkten verwendet werden. Als weitere Additive können Emulgatoren, Antiabsetzmittel, Antischaummittel, Gleitmittel, Netzmittel, Haftverbesserungsmittel, Wachse, wie zum Beispiel PE-Amid, PTFE-, PP-Wachse verwendet werden. Die Wahl des entsprechenden Bindemittels oder der Bindemittellösung als Mahlhilfsmittel und gegebenenfalls weiterer Additive kann somit schon beim Herstellungsverfahren auf den späteren Verwendungszweck der Metallpigmentdispersion abgestellt werden, wodurch das Herstellungsverfahren und die spätere Verwendung deutlich vereinfacht werden.

Das Herstellungsverfahren der Metallpigmentdispersion gemäß der Erfindung erfolgt vorzugsweise derart, daß das Mahlverfahren in einem Kugelmahlwerk durchgeführt wird, in dem das Metallpigment aus einem feinen Grieß, Flitter oder groben Pigmenten mit einer Korngröße von weniger als 30 µm in Anwesenheit von wenigstens einem der oben genannten Bindemittel, das die Funktion des Mahlhilfsmittels mit übernimmt, und gegebenenfalls einem der oben genannten

Lösemittel unter Zusatz von soviel Fettsäuren und Fettsäurederivaten, daß weniger als 0,01 Gew.-% Abbauprodukte entstehen, gemahlen wird. Der Anteil von Bindemittel in der Metallpigmentdispersion beträgt 20 bis 90 Gew.-%, wobei dies deutlich über dem Anteil des als Mahlhilfsmittel üblicherweise zugesetzten Schmiermittels, der 1 bis 7 Gew.-% beträgt, liegt.

Die so hergestellte Metallpigmentdispersion weist keine oder weniger als 0,01 Gew.-% bezogen auf das Metallpigment an Reaktions- oder Abbauprodukten von Fettsäuren auf, die aus der Reaktion mit dem Metallpigment entstehen und an der Oberfläche des Metallpigments haften. Die Endprodukte weisen nach Wegschlagen und Abdunsten der Lösemittel keine störenden Gerüche, die die Sensorik beeinflussen könnten, auf, und die Farben und Anstriche zeigen eine ausgezeichnete Haftung.

Aus der DE-PS 41 35 095 ist zwar ein Verfahren, insbesondere für die Herstellung von extrem kleinen Metallpulvern, bekannt, bei dem die Metallpulver mittels Metalloxidkügelchen vermahlen werden, wobei der Mahlvorgang in derjenigen Flüssigkeit durchgeführt werden kann, in der die Metallpartikel suspendiert werden sollen. Aufgrund des unterschiedlichen Einsatzgebietes und insbesondere der Größe (nm-Bereich im Vergleich zum bei Metallpigmenten üblichen μ n-Bereich) und Beschaffenheit der Metallpartikel erscheint eine Übertragung des bekannten Verfahrens auf die Erzeugung von Metallpigmentdispersionen der vorliegenden Art nicht naheliegend.

Als Metallpigmente eignen sich Aluminium, Kupfer, Zink oder eine Legierung aus diesen Metallen. Die Metallpigmentdispersion enthält 10 bis 80 Gew.-%

- Metallpigment und 90 bis 20 Gew.-% Bindemittellösung. Eine Aluminiumpigment enthaltende Metallpigmentdispersion besteht aus 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% Aluminiumpigment und 90 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 40 Gew.-% Bindemittellösung. Eine aus einer Cu/Zn-Legierung bestehendes Goldbronzepigment oder Kupferpigment enthaltende Metallpigmentdispersion besteht aus 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% Goldbronzepigment oder Kupferpigment und 80 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 40 Gew.-% Bindemittellösung. Eine Zinkpigment enthaltende Metallpigmentdispersion besteht aus 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% Zinkpigment und 90 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 40 Gew.-% Bindemittellösung.
- 15 Die vorliegende Erfindung wird nun im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

Die in den Beispielen aufgeführten Komponenten werden in ein Kugelmahlwerk gegeben und bis zum Erreichen der gewünschten Feinheit des Metallpigments gemahlen.

Hierdurch wird jeweils ein Farbkonzentrat erhalten, das vor dem Verdrucken durch Verdünnen mit einem geeigneten Lösemittel auf die erforderliche Viskosität eingestellt werden muß.

Beispiel 1

- 70 Gew.-% Messinggrieß (ca. 90 % Kupfer, ca. 10 % Zink, weniger als 1 % Aluminium) <30 µm
- 30 7,5 Gew.-% Polyvinylbutyral (vertrieben unter der Bezeichnung Pioloform BL 18 von der Firma Wacker, Burghausen)
- 18 Gew.-% Ethanol
- 4,5 Gew.-% Ethylacetat

Die aus den angegebenen Komponenten erhältliche Farbe zeigt im Rakelabzug einen guten metallischen Effekt. Dieser Abzug ist nach dem Wegschlagen und Abdunsten der Lösemittel geruchsfrei.

5

Beispiel 2

17 Gew.-% Aluminiumgrieß <30 µm

16 Gew.-% 70%ige Kollodiumwolle AH27 (vertrieben von der Firma Hagedorn, Osnabrück)

10

53 Gew.-% Ethanol

14 Gew.-% Ethylacetat

Die aus diesen Komponenten erhältliche Farbe zeigt im Rakelabzug einen guten metallischen Effekt. Dieser Abzug ist nach Wegschlagen und Abdunsten der Lösemittel geruchsfrei.

15

Beispiel 3

40 Gew.-% Messinggrieß (ca. 85 % Kupfer, ca. 15 % Zink, weniger als 1 % Aluminium) <30 µm

20

15 Gew.-% Polyvinylbutyral (vertrieben unter der Bezeichnung Pioloform BL 18 von der Firma Wacker, Burghausen)

36 Gew.-% Ethanol

9 Gew.-% Ethylacetat

25

Die aus den angegebenen Komponenten erhältliche Farbe zeigt im Rakelabzug einen guten metallischen Effekt. Dieser Abzug ist nach Wegschlagen und Abdunsten des Lösemittel geruchsfrei.

30

Beispiel 4

40 Gew.-% Messinggrieß (ca. 70 % Kupfer, ca. 30 % Zink, weniger als 1 % Aluminium) <30 µm

- 50 Gew.-% wäßrige Acrylharzdispersion mit 35 %
Feststoffgehalt (vertrieben unter der Bezeichnung Zinpol 146
von der Firma Zinchem, Somerset, N.J., USA)
10 Gew.-% Wasser
- 5 Die aus den angegebenen Komponenten erhältliche Farbe zeigt
im Rakelabzug einen guten metallischen Effekt. Dieser Abzug
ist nach Wegschlagen und Abdunsten des Lösemittels
geruchsfrei.

5

PATENTANSPRÜCHE

10

1. Metallpigmentdispersion bestehend aus blättchenförmigen durch Mahlen erzeugten Metallpigmenten und Bindemittel oder Bindemittellösung und gegebenenfalls Additiven,
15 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Dispersion keine oder weniger als 0,01 Gew.-% bezogen auf das Metallpigment an Reaktions- oder Abbauprodukten von Fettsäuren, die aus der Reaktion mit dem Metallpigment in Gegenwart von Luftsauerstoff
20 entstanden sind, enthält.
2. Metallpigmentdispersion nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß an der Oberfläche der Metallpigmente keine oder
25 weniger als 0,01 Gew.-% bezogen auf das Metallpigment an Reaktions-oder Abbauprodukten von Fettsäuren haften.
3. Metallpigmentdispersion nach einem der Ansprüche 1
30 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Metallpigment Aluminium, Kupfer, Zink oder eine Legierung dieser Metalle ist.

4. Metallpigmentdispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß das oder mehrere Bindemittel aus der Gruppe,
5 bestehend aus Alkyd-, Polyester-, Phenol-(Resol-),
Harnstoff-, Melamin-, Polyterpen-, Polyvinyl-,
Polyvinylchlorid-Harzen, Polyacrylaten,
Polymethacrylaten, Polystyrolen, Polyolefinen,
10 Cumaron-Inden-, Kohlenwasserstoff-, Keton- und
Aldehyd-, Aromaten-Formaldehyd-, Carbamidsäure-,
Sulfonamid-Harzen, Cellulosederivaten, Polyurethanen
oder Epoxidharzen und natürlichen Ölen, jedoch keine,
die Fettsäuren oder Fettsäurederivate abspalten
können, ausgewählt sind.
- 15 5. Metallpigmentdispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß das oder mehrere Lösemittel für das Bindemittel
20 aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Estern,
aromatenhaltigen, aromatenfreien, aliphatischen,
cycloaliphatischen, halogenhaltigen
Kohlenwasserstoffen oder aromatenhaltigen,
aromatenfreien, aliphatischen, cycloaliphatischen,
25 rein aromatischen hochsiedenden Mineralölen,
ausgewählt sind.
6. Metallpigmentdispersion nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß das Lösemittel für das Bindemittel Wasser ist.
7. Metallpigmentdispersion nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,

daß das Lösemittel für das Bindemittel ein Gemisch aus einem der genannten organischen Lösemittel und Wasser ist.

- 5 8. Metallpigmentdispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 7,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß die Dispersion 10 - 60 Gew.-%, vorzugsweise 40 -
10 60 Gew.-% Aluminiumpigment und 90 - 40 Gew.-%,
vorzugsweise 60 - 40 Gew.-% Bindemittellösung
enthält.
- 15 9. Metallpigmentdispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 7,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß die Dispersion 20 - 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 -
20 60 Gew.-% aus einer Cu/Zn-Legierung bestehendes
Goldbronzepigment oder Kupferpigment und 80 - 30
Gew.-%, vorzugsweise 60 - 40 Gew.-% Bindemittellösung
enthält.
- 25 10. Metallpigmentdispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 7,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß die Dispersion 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40
- 60 Gew.-% Zinkpigment und 90 - 20 Gew.-%,
vorzugsweise 60 - 40 Gew.-% Bindemittellösung
enthält.
- 30 11. Verfahren zur Herstellung einer
Metallpigmentdispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 10,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

- daß das Metallpigment aus einem feinen Grieß
(Metallgrieß, Metallgranulat) in Anwesenheit von
wenigstens einem Bindemittel oder in einer
Bindemittellösung unter Zusatz von soviel Fettsäuren
oder Fettsäurederivaten, daß weniger als 0,01 Gew.-%
Reaktions- oder Abbauprodukte von Fettsäuren
entstehen, in einem Kugelmahlwerk ermahlen wird.
12. Verfahren zur Herstellung einer
Metallpigmentdispersion nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß der eingesetzte feine Grieß eine Korngröße von
weniger als 30 µm aufweist.
13. Verfahren zur Herstellung einer
Metallpigmentdispersion nach einem der Ansprüche
11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Mahlhilfsmittel dasjenige Bindemittel
eingesetzt wird, das auch im aus dem Metallpigment
hergestellten Endprodukt als Bindemittel dient.
14. Verfahren zur Herstellung einer
Metallpigmentdispersion nach einem der Ansprüche
11 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Anteil an Bindemittel in der
Metallpigmentdispersion 90 - 20 Gew.-% beträgt.
15. Verfahren zur Herstellung einer
Metallpigmentdispersion nach einem der Ansprüche
11 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,

daß das Bindemittel ein nichtflüchtiger Bestandteil des Endproduktes ist.

16. Verfahren zur Herstellung einer
5 Metallpigmentdispersion nach einem der Ansprüche 11 bis 15,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß als Lösemittel beim Mahlen zumindest teilweise
ein im Endprodukt verwendetes Lösemittel eingesetzt
10 wird.
17. Verfahren zur Herstellung einer
Metallpigmentdispersion nach einem der Ansprüche
11 bis 16,
15 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß das als Mahlhilfsmittel dienende Bindemittel aus
der Gruppe, bestehend aus Alkyd-, Polyester-, Phenol-
(Resol-), Harnstoff-, Melamin-, Polyterpen-,
Polyvinyl-, Polyvinylchlorid-Harzen, Polyacrylaten,
20 Polymethacrylaten, Polystyrolen, Polyolefinen,
Cumaron-Inden-, Kohlenwasserstoff-, Keton- und
Aldehyd-, Aromaten-Formaldehyd-, Carbamidsäure-,
Sulfonamid-Harzen, Cellulosederivaten, Polyurethanen
oder Epoxidharzen und natürlichen Ölen, jedoch keine,
25 die Fettsäuren oder Fettsäurederivate abspalten
können, ausgewählt wird.
18. Verfahren zur Herstellung einer
Metallpigmentdispersion nach einem der Ansprüche
30 11 bis 17,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß das Lösemittel aus der Gruppe, bestehend aus
Alkoholen, Estern, aromatenhaltigen, aromatenfreien,
aliphatischen, cycloaliphatischen, halogenhaltigen

Kohlenwasserstoffen oder aromatenhaltigen,
aromatenfreien, aliphatischen, cycloaliphatischen,
rein aromatischen hochsiedenden Mineralölen,
ausgewählt wird.

5

19. Verwendung der Metallpigmentdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Farben und Lacken, insbesondere Druckfarben.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/DE 94/00570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C09C1/62 C09C1/66 C09C1/64 C09D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C09C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 335 466 (ECKART WERKE) 15 July 1977 see the whole document ---	1-19
A	FR,A,2 354 300 (ASAHI KASEI KOGYO) 6 January 1978 ---	
A	CH,A,412 158 (L'ALUMINIUM FRANÇAIS) 30 November 1966 see the whole document ---	11-19
A	US,A,5 045 114 (S. V. BIGALK ET AL.) 3 September 1991 cited in the application see claims 1,9-12,15-17,19,24-26 --- -/--	11-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August 1994

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bellingen, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/DE 94/00570

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US,A,3 244 542 (M. H. BROWN ET AL.) 5 April 1966 see column 2, line 35 - line 59; claims 1-13</p> <p>-----</p>	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 94/00570

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR-A-2335466	15-07-77	DE-A-	2557689	30-06-77
		BE-A-	849229	01-04-77
		GB-A-	1535580	13-12-78
		SE-B-	417213	02-03-81
		SE-A-	7613697	21-06-77

FR-A-2354300	06-01-78	JP-C-	1140912	24-03-83
		JP-A-	52149282	12-12-77
		JP-B-	57034229	21-07-82
		AT-B-	371090	25-05-83
		CA-A-	1065903	06-11-79
		DE-A, B, C	2726036	22-12-77
		GB-A-	1576634	08-10-80
		SE-B-	426692	07-02-83
		SE-A-	7706597	09-12-77
		US-A-	4138270	06-02-79

CH-A-412158		BE-A-	622181	
		GB-A-	1016893	

US-A-5045114	03-09-91	NONE		

US-A-3244542		NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: des Aktenzeichens
PCT/DE 94/00570

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C09C1/62 C09C1/66 C09C1/64 C09D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C09C C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 335 466 (ECKART WERKE) 15. Juli 1977 siehe das ganze Dokument ---	1-19
A	FR,A,2 354 300 (ASAHI KASEI KOGYO) 6. Januar 1978 ---	
A	CH,A,412 158 (L'ALUMINIUM FRANÇAIS) 30. November 1966 siehe das ganze Dokument ---	11-19
A	US,A,5 045 114 (S. V. BIGALK ET AL.) 3. September 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,9-12,15-17,19,24-26 --- -/-	11-19



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - * "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - * "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - * "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - * "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 24. August 1994	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 05. 09. 94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Van Bellingen, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 94/00570

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US,A,3 244 542 (M. H. BROWN ET AL.) 5. April 1966 siehe Spalte 2, Zeile 35 - Zeile 59; Ansprüche 1-13 -----</p>	1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 94/00570

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
FR-A-2335466	15-07-77	DE-A-	2557689	30-06-77
		BE-A-	849229	01-04-77
		GB-A-	1535580	13-12-78
		SE-B-	417213	02-03-81
		SE-A-	7613697	21-06-77

FR-A-2354300	06-01-78	JP-C-	1140912	24-03-83
		JP-A-	52149282	12-12-77
		JP-B-	57034229	21-07-82
		AT-B-	371090	25-05-83
		CA-A-	1065903	06-11-79
		DE-A, B, C	2726036	22-12-77
		GB-A-	1576634	08-10-80
		SE-B-	426692	07-02-83
		SE-A-	7706597	09-12-77
		US-A-	4138270	06-02-79

CH-A-412158		BE-A-	622181	
		GB-A-	1016893	

US-A-5045114	03-09-91	KEINE		

US-A-3244542		KEINE		
